

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-237785

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	X
21/768			21/90	K
21/31			21/95	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平8-68830

(22) 出願日 平成8年(1996)3月25日

(31) 優先権主張番号 特願平7-342894

(32) 優先日 平7(1995)12月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 伊藤 仁

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 奈良 明子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 長嶺 真

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

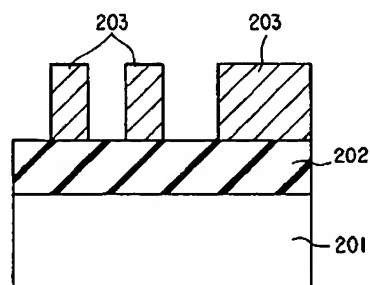
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

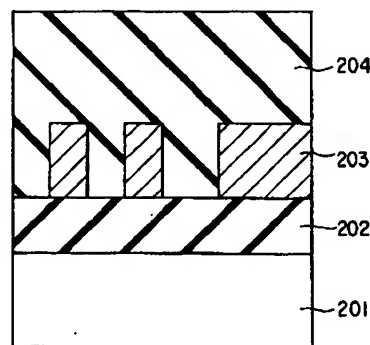
(57) 【要約】

【課題】 高段差被覆性、低誘電率かつ低吸湿性の層間絶縁膜を提供すること。

【解決手段】 層間絶縁膜203として、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ室温で粘性を有し、粘度が100cps以上300000cps以下の絶縁膜を用いる。



(a)



(b)

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい絶縁膜が、層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方に用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、室温で粘性を有し、かつ粘度が100cps以上300000cps以下である絶縁膜が、層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方に用いられたことを特徴とする半導体装置。

【請求項3】前記絶縁膜は、比誘電率が1.8以上3.2以下であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の半導体装置。

【請求項4】素子が形成された半導体基板と、この半導体基板上に設けられた第1の絶縁膜と、この第1の絶縁膜上に設けられ、該第1の絶縁膜に形成された接続孔を介して前記素子と電気的に接続するものを含む複数の配線と、これら配線の全面およびこれら配線間の前記第1の絶縁膜上に形成され、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい第2の絶縁膜とこの第2の絶縁膜上に形成され、該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜とを具備してなることを特徴とする半導体装置。

【請求項5】素子が形成された半導体基板上に第1の絶縁膜を形成する工程と、この第1の絶縁膜に接続孔を形成して前記素子に電気的に接続するものを含む複数の配線を前記第1の絶縁膜上に形成する工程と、これら配線間の前記第1の絶縁膜上に、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい第2の絶縁膜を形成する工程と、前記配線および第2の絶縁膜上に該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】第1の導電膜と、この第1の導電膜を覆うように形成された絶縁膜と、この絶縁膜に設けられ、該絶縁膜に形成された接続孔を介して前記第1の導電膜と電気的に接続する第2の導電膜とを具備してなり、前記絶縁膜のうち、前記接続孔以外の部分における前記第2の導電膜との界面近傍部分の粘度が10000cp以上、第2の導電膜との界面近傍部分以外の部分の粘度が10000cp未満であることを特徴とする半導体装置。

【請求項7】第1の導電膜を覆う粘度が10000cp未満の絶縁膜を形成する工程と、この絶縁膜上に前記第1の導電膜に電気的に接続する第2の導電膜を形成するとともに、前記絶縁膜の表面近傍

部分の粘度を10000cp以上にする粘度増加処理を行なう工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項8】第1の導電膜を覆う粘度が10000cp未満の第1の絶縁膜を形成する工程と、この第1の絶縁膜上に粘度が10000cp以上の第2の絶縁膜を形成する工程と、この第2の絶縁膜上に前記第1の導電膜に電気的に接続する第2の導電膜を形成する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、層間絶縁膜、保護絶縁膜（パッシベーション膜）などの絶縁膜に特徴がある半導体装置およびその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】近年、コンピュータや通信機器の重要部分には、多数のトランジスタや抵抗等を電気回路を達成するようにむすびつけ、1チップ上に集積化して形成した大規模集積回路（LSI）が多用されている。このため、機器全体の性能は、LSI単体の性能と大きく結び付いている。

【0003】LSI単体の性能向上は、集積度を高めること、つまり、素子の微細化により実現できる。しかし、素子の微細化に関して現在ではプロセス上種々の問題が発生している。

【0004】例えば、Al合金配線を例にとると、配線幅、配線間隔について微細化は進む一方であるが、配線厚については緩やかな傾向でしか微細化が進んでいない。このため、Al合金配線を覆うようにシリコン酸化膜を形成した場合、配線間の溝は完全にはシリコン酸化膜で埋め込まれず、絶縁膜中に空洞（ボイド）が生じる。この空洞はH<sub>2</sub>O等が残留する原因となり、これが後にじわじわとにじみ出てAl合金配線が腐食するという問題が生じる。

【0005】また、従来のシリコン酸化膜は、本質的に持つ膜応力、つまり、大きな熱応力のために、Al合金配線が断線する（サーマルマイグレーション）現象が生じるという問題がある。

【0006】空洞を形成せずに配線間の微細な溝を埋め込む方法として、例えば、スピンドット・オン・ガラス（SOG: Spin On Glass）を塗って焼固める方法が知られている。

【0007】この方法では、微細な溝にSOGを塗り込むために、SOGは低粘度である必要がある。低粘度のSOGは、焼き固めたときの堆積収縮が大きく、割れが生じたり、また、水分も十分には除去されない。したがって、この方法には、その後の工程で、Al合金配線が腐食するという問題があった。

【0008】一方、次世代のより高速な半導体装置を製

造するためには、Al合金配線間を分離する層間絶縁膜は今よりも低誘電率であることが望まれている。この要請に対して、例えば、Fを添加したシリコン酸化膜（F添加シリコン酸化膜）が有望視されている。

【0009】しかし、誘電率を低くするためにF濃度を高くすると、吸湿性が増加するため、プロセス中にF添加シリコン酸化膜から水が放出し、層間絶縁膜としての機能が低下したり、Al合金配線が腐食するという問題が生じる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、層間絶縁膜としてシリコン酸化膜を用いた場合、埋め込み形状が良好でないため、空洞を形成せずに微細な配線間の水平方向の隙間（溝）を埋め込むことができなかった。このため、配線間に水が残存し、配線が腐食するという問題があった。

【0011】そこで、配線間の微細な溝に低粘度のSOGを塗って焼固める方法が提案された。しかし、低粘度のSOGは、焼き固めたときの堆積収縮が大きく、割れが生じたり、また、水分も十分には除去されない。したがって、その後の工程で、配線が腐食するという問題があった。

【0012】一方、次世代のより高速な半導体装置を製造するための低誘電率の層間絶縁膜として、F添加シリコン酸化膜が有望視されている。しかし、誘電率を低くするためにF濃度を高くすると、吸湿性が増加するため、プロセス中にF添加シリコン酸化膜から水が放出し、層間絶縁膜としての機能が低下したり、配線が腐食するという問題があった。

【0013】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、微細領域内を埋め込むのに有効な絶縁膜を有する半導体装置およびその製造方法を提供することにある。

【0014】特に本発明（請求項1～請求項3）は、従来よりも埋め込み形状が良く、低誘電率かつ低吸湿性の層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方として有効な絶縁膜を有する半導体装置を提供することにある。

【0015】特に本発明（請求項4、請求項5）は、従来よりも埋め込み形状が良く、低誘電率かつ低熱応力の層間絶縁膜として有効な絶縁膜を有する半導体装置およびその製造方法を提供することにある。

【0016】特に本発明（請求項6～請求項8）は、従来よりも埋め込み形状（高段差被覆性）が良く、かつ後工程（例えば接続孔の形成工程、配線の形成工程）に与える影響が少ない層間絶縁膜として有効な絶縁膜を有する半導体装置およびその製造方法を提供することにある。

【0017】【発明の構成】

【0018】

【課題を解決するための手段】

【概要】上記目的を達成するために、本発明に係る半導体装置（請求項1）は、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい絶縁膜が、層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方に用いられたことを特徴とする。

【0019】また、本発明に係る他の半導体装置（請求項2）は、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、室温で粘性を有し、かつ粘度が100cps以上300000cps以下である絶縁膜が、層間絶縁膜および保護絶縁膜の少なくとも一方に用いられたことを特徴とする。

【0020】ここで、室温とは、概ね15～30℃の範囲の温度である。

【0021】また、本発明に係る他の半導体装置（請求項3）は、上記半導体装置（請求項1、請求項2）において、前記絶縁膜の比誘電率が1.8以上3.2以下（好ましくは2.5以下）であることを特徴とする本発明（請求項1～請求項3）の好ましい形態は以下の通りである。

【0022】（1）前記絶縁膜は、主鎖として- $\{Si(R1)_2-O-Si(R1)_2-O-\}_n-$ の構造を持ち、R1が $C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）である。

【0023】（2）前記絶縁膜は、主鎖として- $\{Si(R1)_2-O-Si(R1)_2-O-\}_n-$ の構造を持ち、R1が $-O-C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）である。

【0024】（3）前記絶縁膜は、主鎖として- $\{Si(R1R2)-O-Si(R1R2-O-)\}_n-$ の構造を持ち、R1が $C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）であり、R2が $C_mH_{2m+1}$ （mは正の整数）、かつnとmとは異なる。

【0025】（4）前記絶縁膜は、主鎖として- $\{Si(R1R2)-O-Si(R1R2-O-)\}_n-$ の構造を持ち、R1が $-O-C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）であり、R2が $-O-C_mH_{2m+1}$ （mは正の整数）であり、かつnとmとは異なる。

【0026】（5）前記絶縁膜は、主鎖として- $\{Si(R1R2)-O-Si(R1R2-O-)\}_n-$ の構造を持ち、R1は $-O-C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）または $-C_nH_{2n+1}$ （nは正の整数）であり、R2は $-O-C_mH_{2m+1}$ （mは正の整数）または $-C_mH_{2m+1}$ （mは正の整数）であり、nとmとは異なり、かつR1とR2とは他の主鎖に属する同様のR1またはR2と少なくとも1個以上が-O-を介して結合している。

【0027】（6）前記絶縁膜を広い範囲にわたって形成した場合に、前記絶縁膜の流動および変形に対して抵抗力を生成する金属材料または前記絶縁膜の絶縁材料とは異なる絶縁材料からなる柱を前記絶縁膜中に設けて、該絶縁膜に応力が加わっても変形が起こらないようにする。

【0028】(7) 前記絶縁膜の表面近傍の粘度を他の部分の粘度よりも高くすることで、前記絶縁膜に応力が加わっても変形が起こらないようにする。

【0029】(8) 前記絶縁膜は、650℃以下の温度では、膜中で反応を起こさず、水分を放出しない。

【0030】(9) 前記絶縁膜はCVD法により形成したものである。

【0031】(10) 上記CVD法は、基板温度を原料ガスまたは原料ガスが気相中で反応してできた反応中間体の融点以上沸点以下に設定して行なう。

【0032】また、本発明に係る他の半導体装置（請求項4）は、素子が形成された半導体基板と、この半導体基板上に設けられた第1の絶縁膜と、この第1の絶縁膜上に設けられ、該第1の絶縁膜に形成された接続孔を介して前記素子と電気的に接続するものを含む複数の配線と、これら配線の全面およびこれら配線間の前記第1の絶縁膜上に形成され、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい第2の絶縁膜と、この第2の絶縁膜上に形成され、該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜とを備えたことを特徴とする半導体装置。

【0033】また、本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項5）は、素子が形成された半導体基板上に第1の絶縁膜を形成する工程と、この第1の絶縁膜に接続孔を形成して前記素子に電気的に接続するものを含む複数の配線を前記第1の絶縁膜上に形成する工程と、これら配線間の前記第1の絶縁膜上に、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなり、かつ炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きい第2の絶縁膜を形成する工程と、前記配線および第2の絶縁膜上に該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0034】また、本発明（請求項4、請求項5）において、成膜材料として有機シランおよび励起状態の酸素を用い、基板温度を-70以上50℃以下に設定してCVD法により前記第2の絶縁膜を形成することが好ましい。

【0035】本発明（請求項4、請求項5）において、材料が異なるとは、材料として用いられる元素は同じだが元素の組成比が異なる場合、材料として用いられる元素が異なる場合の両方の意味で用いている。

【0036】また、本発明（請求項4、請求項5）において、第2の絶縁膜の上面における第3の絶縁膜の膜厚は、配線間の間の第1の絶縁膜上における第3の絶縁膜の膜厚よりも薄いことが好ましい。

【0037】また、第1、第3の絶縁膜は、シリコン酸化膜であることが好ましい。

【0038】本発明に係る他の半導体装置（請求項6）は、第1の導電膜と、この第1の導電膜を覆うように形成された絶縁膜と、この絶縁膜に設けられ、該絶縁膜に

形成された接続孔を介して前記第1の導電膜と電気的に接続する第2の導電膜とを備えてなり、前記絶縁膜のうち、前記接続孔以外の部分における前記第2の導電膜との界面近傍部分の粘度が10000cp以上、第2の導電膜との界面近傍部分以外の部分の粘度が10000cp未満であることを特徴とする。

【0039】本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項7）は、第1の導電膜を覆う粘度が10000cp未満の絶縁膜を形成する工程と、この絶縁膜上に前記第1の導電膜に電気的に接続する第2の導電膜を形成するとともに、前記絶縁膜の表面近傍部分の粘度を10000cp以上にする粘度増加処理を行なう工程とを有することを特徴とする。

【0040】本発明に係る他の半導体装置の製造方法（請求項8）は、第1の導電膜を覆う粘度が10000cp未満の第1の絶縁膜を形成する工程と、この第1の絶縁膜上に粘度が10000cp以上の第2の絶縁膜を形成する工程と、この第2の絶縁膜上に前記第1の導電膜に電気的に接続する第2の導電膜を形成する工程とを有することを特徴とする。

【0041】本発明（請求項6～請求項8）の好ましい形態は以下の通りである。

【0042】(1) 本発明（請求項6）において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分の粘度も10000cp以上にする。

【0043】(2) 本発明（請求項7）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘度を10000cp以上とする工程は、酸素原子を有する分子を少なくとも含むガスのプラズマに前記絶縁膜を晒す工程からなる。

【0044】(3) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘度を10000cp以上とする工程は、酸素ラジカル、オゾン、または水素ラジカルを含むガスに前記絶縁膜を晒す工程からなる。

【0045】(4) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘度を10000cp以上とする工程は、波長2.6～3.5μmの赤外線を前記絶縁膜に照射する工程からなる。

【0046】(5) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘度を10000cp以上とする工程は、波長142～308nmの紫外線を前記絶縁膜に照射する工程からなる。

【0047】(6) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘度を10000cp以上とする工程は、前記絶縁膜を酸素原子を有する分子を含むガス、不活性ガス、または減圧雰囲気中でマイクロ波に晒す工程からなる。

【0048】(7) 本発明（請求項7、請求項8）において、絶縁膜の表面近傍部分の粘度を10000cp以上とする工程は、前記絶縁膜が形成された基板を每秒10℃以上の昇温速度で加熱し450℃またはそれ以下の

温度に保持する工程からなる。

【0048】(8)本発明(請求項7、請求項8)において、絶縁膜の表面近傍部分の粘度を $10000\text{ c p}$ 以上とする工程は、前記絶縁膜が形成された基板を毎秒 $10^\circ\text{C}$ 以上の昇温速度で加熱し、 $450^\circ\text{C}$ を超え $700^\circ\text{C}$ 以下にする工程からなる。

【0049】(9)製造装置としては、第1の導電膜と、この第1の導電膜を覆うように形成された絶縁膜と、この絶縁膜に設けられ、該絶縁膜に形成された接続孔を介して前記第1の導電膜と電気的に接続する第2の導電膜とを有する半導体装置の製造装置において、第1の導電膜を覆う粘度が $10000\text{ c p}$ 未満の絶縁膜を形成する工程と、この絶縁膜の表面近傍部分の粘度を $10000\text{ c p}$ 以上にする工程とを、真空を破らずに連続的に行なえるものを用いる。

【0050】(10)(9)の製造装置において、真空を破らずに連続的に行なう工程は、同一の真空槽で行うようになっている。

【0051】(11)本発明(請求項6)、(1)において、絶縁膜としてCVD法により形成されたものを用いる。

【0052】(12)本発明(請求項7～請求項8)、(2)～(8)において、絶縁膜を形成する際にCVD法を用いる。

【0053】(13)(9)、(10)において、絶縁膜の形成はCVD装置により行なわれる。

【0054】(14)本発明(請求項6)、(1)において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分は、前記絶縁膜の最大膜厚を $t_{\text{max}}$ 、上記界面近傍部分の第2の導電膜との界面からの最大距離を $d_{\text{max}}$ としたとき、 $d_{\text{max}} \leq 0.1 t_{\text{max}}$ を満たす部分である。

【0055】(15)本発明(請求項6)、(1)において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分は、上記界面近傍部分の第2の導電膜との界面からの最大距離を $d_{\text{max}}$ としたとき、 $10\text{ nm} \leq d_{\text{max}} \leq 100\text{ nm}$ を満たす部分である。

【0056】(16)(1)において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分は、前記絶縁膜の最大膜厚を $t_{\text{max}}$ 、前記絶縁膜の接続孔の側壁からの最大距離を $d_{\text{max}}$ としたとき、 $d_{\text{max}} \leq 0.1 t_{\text{max}}$ を満たす部分である。

(17)(1)において、絶縁膜の接続孔の側壁部分における第2の導電膜との界面近傍部分は、上記接続孔の側壁からの最大距離を $d_{\text{max}}$ としたとき、 $10\text{ nm} \leq d_{\text{max}} \leq 100\text{ nm}$ を満たす部分である。

【0057】(18)本発明(請求項7)、(2)～(8)、(9)、(10)において、絶縁膜の表面近傍部分は、前記絶縁膜の最大膜厚を $t_{\text{max}}$ 、上記表面近傍部分の表面からの最大距離を $d_{\text{max}}$ としたとき、 $d_{\text{max}}$

$\leq 0.1 t_{\text{max}}$ を満たす部分である。

【0058】(19)本発明(請求項7)、(2)～(8)、(9)、(10)において、絶縁膜の表面近傍部分は、この表面近傍部分の表面からの最大距離を $d_{\text{max}}$ としたとき、 $10\text{ nm} \leq d_{\text{max}} \leq 100\text{ nm}$ を満たす部分である。

【0059】(20)製造装置として、第1の導電膜と、この第1の導電膜を覆うように形成された絶縁膜と、この絶縁膜に設けられ、該絶縁膜に形成された接続孔を介して前記第1の導電膜と電気的に接続する第2の導電膜とを有する半導体装置の製造装置において、第1の導電膜を覆う粘度が $10000\text{ c p}$ 未満の第1の絶縁膜を形成する工程と、この第1の絶縁膜上に粘度が $10000\text{ c p}$ 以上の第2の絶縁膜を形成する工程とを、真空を破らずに連続的に行なえるものを用いる。

【0060】(21)(20)において、真空を破らずに連続的に行なう工程は、同一の真空槽で行なうようになっている。

【0061】(22)本発明(請求項7)において、前記第1の導電膜と前記第2の導電膜とを電気的に接続するための接続孔を前記絶縁膜に形成する工程の前または後、もしくは前後両方で、前記粘度増加処理を行なう。接続孔の形成前に粘度増加処理を行なうことが、形状の良いレジストパターンを形成し、良好な形状の接続孔を形成するために好ましい。また、接続孔の形成後に行なう場合には、接続孔側壁部に上記処理が施されることとなり、例えば、その後のスパッタプラズマに晒されることによる特性劣化を妨げるようになる。

【0062】[作用] シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる絶縁膜において、炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きくすると、室温で粘性(粘度： $100\text{ c p s}$ 以上 $300000\text{ c p s}$ 以下)を有するようになり、微細な溝内における埋め込み形状を改善できることが分かった。

【0063】例えば、アスペクト比1を越える高アスペクト比の溝内を巣を発生することなく埋め込むことができることが分かった。

【0064】また、このような粘性を有するシリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる絶縁膜は、誘電率および吸湿性も低くなることが分かった。例えば、誘電率は1.8以上3.2以下の低い値にすることができる。なお、約 $650^\circ\text{C}$ までの加熱に対して安定で、水分の放出もないことも分かった。

【0065】したがって、このような絶縁膜を層間絶縁膜、保護絶縁膜として用いた本発明(請求項1～請求項3)によれば、従来よりも埋め込み形状が良く、低誘電率かつ低吸湿性の層間絶縁膜および保護絶縁膜を実現できるようになる。

【0066】また、上記絶縁膜は、大きな粘性を有することから、その熱応力は小さいものとなる。

【0067】したがって、上記絶縁膜を第2の絶縁膜（層間絶縁膜）として用いた本発明（請求項4～請求項6）によれば、従来よりも埋め込み形状が良く、低誘電率かつ低熱応力の第2の絶縁膜（層間絶縁膜）を有する半導体装置およびその製造方法を実現できるようになる。

【0068】このような第2の絶縁膜（層間絶縁膜）をA1配線等の配線上に形成した場合には、配線には大きな熱応力がかからないので、ストレスマイグレーションの発生を効果的に防止できるようになる。

【0069】また、本発明（請求項4～請求項5）では、第2の絶縁膜上に、該第2の絶縁膜とは材料が異なる第3の絶縁膜を形成している。したがって、この第3の絶縁膜により、第2の絶縁膜の起因する不都合を防止できるようになる。

【0070】例えば、第3の絶縁膜を従来の層間絶縁膜と同じものとすれば、第2の絶縁膜の性質を考慮して上層の配線を形成する必要がなくなり、従来と同じプロセスにより上層の配線を形成することができるようになる。

【0071】また、本発明（請求項6～請求項8）では、絶縁膜の全体の粘度を低くするのではなく、上層の第2の導電膜が形成される部分の粘度を高くしているのので、従来よりも埋め込み形状が良く、しかも、後工程（例えば接続孔の形成工程、配線の形成工程）に与える影響も少なくできるようになる。

【0072】具体的には以下の通りである。凝縮CVD法を用いることにより、低粘度、低誘電率、低吸湿性の絶縁膜（本発明の10000cp未満の絶縁膜に相当）を形成できることが知られている。

【0073】このような粘度の低い絶縁膜上に配線となる金属膜を例えばマグネトロン・スパッタリング法等のスパッタリング法により形成する場合、スパッタリングに用いられるプラズマなどによって絶縁膜表面が激しく損傷を受ける。

【0074】このため、絶縁膜の構成分子の化学結合の一部が切断されたり、絶縁膜とその上方に形成される配線（本発明の第2の導電膜に相当）との界面に凹凸が生じることにより、絶縁膜で隔てられた二つの配線（本発明の第1、第2の導電膜に相当）間にリーク電流が流れやすくなり、絶縁膜の絶縁特性が劣化するという問題が生じる。

【0075】しかし、本発明のように、上層の第2の導電膜が形成される部分の絶縁膜の粘度を高くすれば、プラズマなどによる絶縁膜表面の損消を十分に小さくでき、絶縁膜の絶縁特性の劣化を効果的に防止できるようになる。

【0076】また、粘度の低い絶縁膜に、その上下の配線間の接続孔（ビアホール）を開孔する場合、絶縁膜の変形によりビアホールの位置や形状が不安定になる

が、本発明のように部分的に粘度を高くすれば、上記ビアホールに係る問題を防止できるようになる。

【0077】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態（以下、実施形態という）を説明する。

【0078】（第1の実施形態）図1は、本発明の第1の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図である。

【0079】図中、1は真空槽を示しており、この真空槽1は排気口2を介して排気装置（不図示）に繋がっている。真空槽1は上記排気装置により高真空に排気でき、その到達真空度は $2 \times 10^{-7}$  Torr以上である。

【0080】真空槽1内にはステンレス製の基板支持台3が設けられており、この基板支持台3上にはシリコン基板4が支持されている。

【0081】真空槽1には、各種ガスを供給するための配管が接続されている。すなわち、真空槽1には、酸素を供給するステンレス製の配管5、テトラ・メチル・シラン（ $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、以下、TMSと略記する）を流すためのステンレス製の配管15および窒素ガスを流すためのステンレス製の配管30が接続されている。酸素を供給する配管5（簡単のため酸素の供給装置は図示せず）は、ストップ・バルブ6、質量流量計7、ストップ・バルブ8、アタッチメント9を介してA12 O3管11に接続されている。

【0082】このA12 O3管11はアタッチメント12を介して真空槽1に接続されている。さらにA12 O3管11の途中には、マイクロ波放電用のキャビティ10が設置されている。なお、マイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示していない。

【0083】TMSを供給するための配管15（簡単のためTMSの供給装置は図示せず）は、ストップ・バルブ16、質量流量計17、ストップ・バルブ18、ステンレス製の配管19を介して真空槽1に接続されている。

【0084】配管30を介して流す窒素ガス（簡単のため窒素ガスの供給装置は図示せず）は、シリコン基板4の出し入れのために真空槽1内を大気圧に戻したり、冷却されたシリコン基板4の温度を室温まで戻す時間を短縮することを目的として真空槽1内の圧力を調整するためのものである。

【0085】なお、窒素ガスは、シリコン基板4上にシリコン酸化膜を堆積する際の圧力調整のために流しても良い。

【0086】配管30は、ストップ・バルブ31、質量流量計32、ストップ・バルブ33、ステンレス製の配管34を介して真空槽1に接続されている。

【0087】基板支持台3の内部には、基板支持台冷却・保温用の銅管35、35'（銅管35はガスの供給側の銅管、銅管35'はガスの出口側の銅管である）が埋

め込まれており、これら銅管35、35'は、図2に示す冷却された窒素および室温の窒素ガスの供給装置に接続されている。

【0088】図2の供給装置を簡単に説明すると、図中、101は窒素を流すための配管を示しており、この配管101は、図示しない窒素の供給装置に接続されている。配管101は、ストップ・バルブ102、質量流量計103、ストップ・バルブ104、105を介して図1に示す基板支持台冷却・保温用の配管35に接続されている。

【0089】ストップ・バルブ105を挟んで枝管106、109が分岐しており、枝管106はストップ・バルブ107を介してスパイラル管108に接続されており、このスパイラル管108はストップ・バルブ110を介して配管109に接続されており、この配管109は図1に示す配管35につながっている。

【0090】また、スパイラル管108は、液体窒素溜め111に溜められた液体窒素112中に浸されており、スパイラル管108を流れる窒素ガスは概ね液体窒素温度まで冷却されるようになっている。

【0091】シリコン基板4を冷却したいときはスパイラル管108側を通し、また、シリコン酸化膜の成膜を終えて冷却したシリコン基板4を室温に戻したいときには、バルブ105を開いて室温の窒素ガスを配管35に供給する。

【0092】それにより、質量流量計で制御した窒素ガスを液体窒素冷却して銅管35から銅管35'と流すことにより、基板支持台3、シリコン4を所望の温度に冷却できる。

【0093】図1に戻り、基板支持台3には加熱用の熱源であるシース・ヒーター36も設置されており、このシース・ヒーター36によりシリコン基板4を所望の温度に加熱することができる。なお、シース・ヒーター36の電源は図示していない。真空槽1の壁面は二重構造になっており、壁面を加熱するための熱源41と保温材42が備え付けられている。本実施形態では真空槽201の壁温は80℃にした。なお、熱源41の電源は図示していない。

【0094】次に上記の如きに構成された半導体製造装置を用いた層間絶縁膜の形成方法について説明する。

【0095】まず、真空槽1を大気圧に戻して、所望の素子が形成されたシリコン基板4を基板支持台3に載せる。このとき、真空にした予備室を設け、ロボット・アームを用いて自動でシリコン基板4を真空槽1内に搬送しても良い。

【0096】次に排気口2を介して到達真空度まで真空槽1内を排気する。このときの到達真空度は、 $1 \times 10^{-7}$  Torrより高真空とする。

【0097】次に銅管35・配管35'間に冷却した窒素ガスを流して、シリコン基板4を冷却する。基板支持

台の温度は概ね-100~-25℃に設定する。このときのシリコン基板4の温度（基板温度）は-80~-25℃となる。

【0098】次に基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMSの質量流量計17を1~100 cm<sup>3</sup>/minに設定し、ストップ・バルブ16、18を開いてTMSを真空槽1内に導入する。

【0099】さらに、酸素用質量流量計10を1~1000 cm<sup>3</sup>/minに設定し、ストップ・バルブ16、18を開いて酸素ガスを真空槽1内に導入する。このとき、真空槽201内の圧力は、排気口2のコンダクタンスを変えることにより、概ね10 mTorr~500 Torrにすることができる。その内訳は、TMS分圧2~200 Torr、酸素分圧2~400 Torrである。

【0100】次に酸素流量が安定した後、マイクロ波電力を概ね100~5 kWatt印加して、酸素のマイクロ波放電を起こす。マイクロ波放電を起こした時間を成膜開始時間として、成膜時間を変化させて、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる層間絶縁膜をシリコン基板4に堆積する。

【0101】堆積の終了は以下のような手順で行なった。

【0102】まず、マイクロ波電力の出力を切り、マイクロ波放電を停止する。この停止の時間を堆積終了時間とした。

【0103】次にストップ・バルブ28、18を閉じて、TMSの供給を停止し、しかる後にストップ・バルブ8を閉じて、酸素ガスの供給を停止する。

【0104】次に配管35・配管35'間に流している冷却用窒素ガスの供給を先に示した手順で停止し、同時に室温の窒素ガスを流した。

【0105】このとき、窒素用質量流量計32を1~10 l/minに設定し、ストップ・バルブ31、33を開いて、窒素ガスを配管34から真空槽1内に導入し、真空槽1内をほぼ大気圧に近い圧力にしてシリコン基板4を室温に戻した。

【0106】最後に、真空槽1内を大気圧に戻してシリコン基板4を取り出し、必要に応じて次のシリコン基板を基板支持台3に支持する。これで層間絶縁膜の1回の形成工程が終了する。

【0107】本実施形態では、炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きくなる成膜条件で、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる層間絶縁膜を形成している。

【0108】これは、シリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる層間絶縁膜において、炭素の含有率がシリコンの含有率よりも大きくすると、室温で粘性を有するようになり、段差被覆性が改善されることが分かった。



【0109】また、このような粘性を有するシリコン、酸素、炭素および水素の化合物からなる絶縁膜は、誘電率および吸湿性も低くなることが分かった。

【0110】したがって、本実施形態によれば、高段差被覆性、低誘電率かつ低吸湿性の層間絶縁膜および保護絶縁膜を実現できるようになる。

【0111】（第2の実施形態）図3は、本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。これは本発明を層間絶縁膜に適用した例である。

【0112】図3（a）は、層間絶縁膜を形成する前の工程断面略図を示している。すなわち、図3（a）は、素子分離し、素子を形成したシリコン基板201上に、シリコン酸化膜202を形成した後、電気的導通をとる領域のシリコン酸化膜202に選択的に接続孔を開孔し、次いで配線203となるAl-1%Si-O<sub>2</sub>.5%Cu膜（以下、Al合金膜と略記する）を堆積し、このAl合金膜を所望の配線パターンに加工した段階の工程を示している。

【0113】この後、シリコン基板201を第1の実施形態で使用した半導体製造装置の真空槽1内の基板支持台3に載置し、第1の実施形態に示した手順に従って、図3（b）に示すように、基板全面に層間絶縁膜204を形成する。

【0114】具体的には、例えば、TMS流量20cm<sup>3</sup>/min、酸素流量200cm<sup>3</sup>/min、堆積圧力0.2Torr、マイクロ波電力200Watt、基板温度-30℃、堆積時間2分の成膜条件で、層間絶縁膜204を形成する。この成膜条件では、層間絶縁膜204の堆積速度は、約0.5μm/minであった。

【0115】この試料を走査形電子顕微鏡（SEM）で観察すると、図3（b）に示すように、層間絶縁膜204は、配線203間のトレンチ溝の底からまるで液体が深いコップに溜まるような形状で堆積し、配線203間に巣（ポイド）はみられなかった。

【0116】本発明者等は、上記方法に従って絶縁膜を表面が平坦なシリコン基板に形成し、それをフーリエ変換赤外分光計を用い透過法で分析した。

【0117】その結果、見える吸収ピークは、Si-O-Siのロッキング・ピーク、Si-CH<sub>3</sub>の吸収ピークであった。また、Si-O-Siピークに対するSi-CH<sub>3</sub>のピークの比が10-50%であった。

【0118】ともに検出感度の問題があるので、このままでは含有率を直接出すことができないが、化学的湿式法で全ての絶縁膜を溶かして、原子吸光法等で評価すると、CとSiとの組成比は概ね1:1から30:1程度であり、いずれの場合もCの方が含有率としては多かった。

【0119】なお、いずれの場合も真空槽1の到達真空度が低い場合には、H<sub>2</sub>Oのピークがみられた。このた

め、真空槽1の到達真空度は、なるべく高真空にしたほうが良い。

【0120】また、上記絶縁膜、層間絶縁膜204は、絶縁膜というよりは、粘性（粘度）の高い絶縁油という方が適切で、その粘度を測定すると100~30000cpsであり、また、誘電率は1.8-3.2程度の値であった。

【0121】また、上記絶縁膜、層間絶縁膜204の吸水性を評価したところ、大気放置2日間でもほとんど水分を吸収しなかった。

【0122】さらに、上記絶縁膜、層間絶縁膜204の熱的安定性を検討するに、真空雰囲気中で650℃まで加熱しながら質量分析器で放出ガスを評価したところ、300℃でH<sub>2</sub>Oが少し検出され、その後300~650℃までC、Hの関与するピークは検出されたものの、H<sub>2</sub>Oのピークは検出されなかった。

【0123】また、シリコン基板上にシリコン酸化膜を0.5μm形成し、次いで通常のマグネトロン・スパッタリングでAl合金膜を0.9μm形成した後、通常的光露光法と反応性イオン・スパッタリングでAl配線を形成し、その基板全面に本実施形態の方法に従って厚さ2μmの絶縁膜を形成した試料（試料A）と、基板全面に通常のパラマCVDで厚さ2μmのシリコン酸化膜を形成した試料（試料B）とを電気的信頼性試験にかけたところ、試料Aの方が圧倒的に信頼性が高かった。

【0124】本実施形態の層間絶縁膜204は、粘度を持つため従来の通常のシリコン酸化膜と比較して柔らかい。また、シリコン酸化膜204の電気的信頼性が従来のシリコン酸化膜のそれよりも高いのは、シリコン酸化膜204は柔らかいため従来のシリコン酸化膜が持つ応力を持たないため、サーマル・ストレスに起因する不良がなかったためと考えられる。

【0125】（第3の実施形態）図4は、本発明の第3の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図である。

【0126】図中、301は真空層を示しており、この真空層301は排気口202を介して高真空に排気でき、その到達真空度は $2 \times 10^{-7}$ Torr以上である。排気装置は簡単のため図示していない。

【0127】真空槽301内には、基板を支持するための基板支持台303が設定されており、この基板支持台303上にはシリコン基板304が載置されている。

【0128】真空槽301には各種ガスを供給するために複数の配管が接続されている。すなわち、酸素を供給する配管305、有機シラン、例えば、TMSを流すための配管315、および窒素ガスを流すための配管330がそれぞれ真空槽301に接続されている。配管305はステンレス製のものである。

【0129】酸素を供給する配管305（簡単のため酸素供給源は図示せず）は、ストップ・バルブ306、質



量流量計307、ストップ・バルブ308、アタッチメント309を介してA12 O3 管311に接続されており、A12 O3 管311はアタッチメント312を介してステンレス配管313に接続されており、ステンレス配管313は真空槽301に接続されている。

【0130】さらに、A12 O3 管311の途中にはマイクロ波放電用のキャビティ310が設置されている（簡単のためマイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示せず）。

【0131】ステンレス配管313は、真空槽301内に基板支持台303に対向して設置されたシャワー・ヘッド314に接続されている。ステンレス配管313から供給された酸素はシャワー・ヘッド314を介して基板上の領域に供給され、途中TMSと反応しながら基板に到達する。シャワー・ヘッド314は、-70～100℃の範囲の所望の温度に加熱・冷却できるようになっている（簡単のためその熱源および制御装置は図示せず）。

【0132】TMSを供給するための配管315（簡単のためTMS供給源は図示せず）は、ストップ・バルブ316、質量流量計317、ストップ・バルブ318、ステンレス配管319を介して真空槽301に接続されている。

【0133】なお、流量調整を行なえるなら、質量流量計317の代わりに、ニードル・バルブを使用しても良い。

【0134】ステンレス配管319は、真空槽301内でシャワー・ヘッド314に接続されている。このため、酸素、TMSを供給すると、これら二つのガスはシャワー・ヘッド314で混合され、一部は反応してそれらの混合ガスが基板に供給される。

【0135】なお、シャワー・ヘッド314を用いることは本発明では本質ではなく、有機シランと活性化された酸素ガスとを基板表面近傍まで別々に輸送して基板表面近傍で混合しても同様の効果があった。

【0136】配管330を介して流す窒素ガス（簡単のため窒素ガス供給源は図示せず）は、基板304の出入れのために真空槽301内を大気圧に戻したり、冷却された基板の温度を室温まで戻すのに要する時間の短縮を目的として真空槽301内の圧力を調整するために流す。また、この窒素ガスは、絶縁膜の堆積時に圧力調整のために流しても良い。

【0137】配管330は、ストップ・バルブ331、質量流量計332、ストップ・バルブ333、配管334を介して真空槽301に接続されている。

【0138】ステンレス製の基板支持台303の内部には、銅管335（銅管に流すガスの供給側を335とし、出口側を335'と記述する）が埋込まれており、銅管335は、冷却された窒素および室温の窒素ガスの供給装置に接続されている。

【0139】基板支持台303には加熱用の熱源であるシース・ヒーター336も設置されており（簡単のため電源は図示せず）、このシース・ヒーター336で基板304を所望の温度に加熱することができる。

【0140】真空槽301の壁面は二重構造になっており、壁面を加熱するための熱源341と保温材342が備え付けられている（簡単のため電源は図示せず）。本実施形態では真空槽301の壁温は80℃にした。

【0141】以下、実際の操作にのっとり本実施形態の絶縁膜の形成方法を説明する。

【0142】まず、真空槽301を大気圧に戻して、基板304を基板支持台303に載せる。なお、真空槽301の脇にゲート・バルブを介して真空にした予備室を設け、ロボット・アームを用いて自動で基板を搬送しても良い。

【0143】排気口302を介して到達真空度まで真空槽301内を排気する。このときの到達真空度は、 $1 \times 10^{-7}$  Torrより高真空とする。

【0144】次に銅管335から銅管335'に冷却した窒素ガスを流し基板304を冷却する。基板支持台303の温度は概ね-100～25℃に設定し、このとき基板温度は-80～25℃となる。

【0145】基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMSの流量を制御する質量流量計317を概ね $1 \sim 100 \text{ cm}^3 / \text{min}$ に設定し、ストップ・バルブ316、318を開にしてTMSを真空槽301内に導入する。

【0146】さらに、酸素用の質量流量計301を $1 \sim 1000 \text{ cm}^3 / \text{min}$ に設定し、ストップ・バルブ306、308を開にして酸素ガスを真空槽301内に導入する。

【0147】このとき、真空槽301内の圧力は、排気口302のコンダクタンスを変えることにより、概ね $10 \text{ mTorr} \sim 500 \text{ Torr}$ にすることができる。その内訳は、TMS分圧 $2 \text{ mTorr} \sim 200 \text{ Torr}$ 、酸素分圧 $2 \text{ mTorr} \sim 400 \text{ Torr}$ である。

【0148】酸素流量が安定した後、マイクロ波電力を概ね $100 \text{ Watt} \sim 5 \text{ kWatt}$ 印加し、酸素のマイクロ波放電をたてる。マイクロ波放電を起こした時間を成膜開始時間として、成膜時間を変化させてシリコン酸化膜をシリコン基板304に堆積した。

【0149】なお、本実施形態では、直接活性化された酸素ガスを真空槽301に導入した場合について記述してあるが、通常、酸素ガスの質量流量計およびマイクロ波の共振は、オンにしてもすぐには安定しないので、安定化するまでの間バイパスに流しておいて、安定化した後で真空槽301内に導入したほうが絶縁膜の膜質の観点からは良かった。

【0150】成膜の終了は次のような手順で行なった。

【0151】まず、マイクロ波電力の出力を切り、マイ

クロ波放電を停止する。この停止の時間を成膜終了時間とした。

【0152】次にストップ・バルブ328, 318を閉にして、TMSの供給を停止し、しかる後にストップ・バルブ308を閉にして酸素ガスの供給を停止する。

【0153】次に銅管335から銅管335'に流している冷却用窒素ガスの供給を先に示した手順で停止し、同時に室温の窒素ガスを流した。

【0154】このとき、窒素用の質量流量計332を1~10l/minに設定し、ストップ・バルブ331, 333を開にして窒素ガスを配管334から真空槽301内に導入し、真空槽301内をほぼ大気圧に近い圧力にして基板温度を室温に戻す。

【0155】最後に、真空槽301内を大気圧に戻して基板304を取り出し、必要に応じて次の基板を基板支持台に設置する。これでシリコン酸化膜堆積の1回の作業が終了する。

【0156】本実施形態の方法に従って、図5に示すように、配線が形成された基板(試料)上に層間絶縁膜を形成した。

【0157】試料は次のようにして作成した。まず、素子(不図示)が形成されたシリコン基板401上に熱酸化シリコン酸化膜402を約1μm形成し、その上に上記素子と接続するAl合金配線403となるAl-1%Si-0.5%Cu膜(以後、Al合金膜と呼ぶ)を概ね0.4~0.9μm堆積する。次にAl合金膜を通常の光露光法と反応性イオンエッチン(RIE)で加工し、Al合金配線403を形成した(図5(a))。Al合金配線403は熱酸化シリコン酸化膜402に形成された接続孔(コンタクトホール)を介して上記素子に接続している。

【0158】この基板401を先に示した真空槽301内の基板支持台303に設置し、先に示した手順に従って絶縁膜405を形成する(図5(b))。

【0159】成膜条件は、例えば、TMS流量20cm<sup>3</sup>/min、酸素流量200cm<sup>3</sup>/min、堆積圧力0.2Torr、マイクロ波電力200Watt、基板温度-30℃、堆積時間2分である。

【0160】このとき、溝404での絶縁膜405の堆積速度は、概ね0.1~0.5μm/minであった。この試料を走査形電子顕微鏡(SEM)で観察すると、図5(b)に示すようにまるで水が深いコップの底から溜まるような形状で、絶縁膜405は溝404の底から堆積し、配線404間に形成された絶縁膜405に集は見られなかった。

【0161】次に通常のテトラ・エトキシ・シラン(TEOS)と酸素を用いて、平行平板形のプラズマCVD装置でSiO<sub>2</sub>膜406を概ね0.5~1μm堆積した(図5(c))。

【0162】次にSiO<sub>2</sub>膜406にAl合金配線40

3に対する接続孔(ビアホール)を開孔した後、2層目のAl合金配線を形成する。以下、同様の工程を繰り返して必要な数だけ配線を多層化する。絶縁膜405は粘度を有するので、以後の工程のためにはAl合金配線の上には厚く存在しないほうが良い。

【0163】本実施形態の特徴は、図5(b)に示すように、Al合金配線403上に堆積した絶縁膜405の膜厚aと溝404内に堆積した絶縁膜405の膜厚bとが異なることである。すなわち、溝404内に堆積する絶縁膜405の厚みbの方がAl合金配線403上に堆積した絶縁膜405の膜厚aよりも厚い。

【0164】図6に、膜厚aと膜厚bとの関係を示す。図に示すように、溝104が完全に埋まるまでの間は、膜厚bのほうが膜厚aよりも十分に大きい。このため、図中、xで示される位置で絶縁膜405の堆積を停止すると、溝405内はほぼ絶縁膜405で埋め込まれるが、Al合金配線403上にはほとんど絶縁膜405は堆積しないという状況が実現する。

【0165】図5には、Al合金配線403の上面にも絶縁膜405が薄く形成される様子が示されているが、配線間の熱酸化シリコン酸化膜402上のみに形成され、Al合金配線403の上面には全く形成されないようにしても良い。

【0166】本実施形態の絶縁膜405は比誘電率が通常のシリコン酸化膜のそれよりも低いので、配線間だけに絶縁膜405を使用するだけでも横方向の配線間容量の低減につながる。

【0167】また、この絶縁膜405は、粘度を持つため、シリコン酸化膜と比較して柔らかい。これはこの絶縁膜405の長所でもあり短所でもある。電気的信頼性が伸びたのは、通常のシリコン酸化膜が持つ熱応力をこの絶縁膜405は柔らかいため持たず、熱応力に起因する不良がなかったためと考えられる。

【0168】一方、柔らかいとその後の工程で不都合が生じる。例えば、1層目のAl合金配線層の全面に絶縁膜405を形成し、その上に2層目のAl合金配線となるAl合金膜を通常のマグネトロン・スパッタリング法で堆積したところ、スパッタリング時の熱で絶縁膜405は皺だらけになり、Al合金膜も均一に堆積できず、その後の工程を継続することができなかった。

【0169】それに対して、本実施形態によれば、柔らかい絶縁膜405はAl合金配線間に主に存在し、Al合金配線の上には通常のプラズマCVD法によるSiO<sub>2</sub>膜406が接触することになる。実際は、柔らかい絶縁膜405がAl合金膜配線上にもあるはずであるが、本実施形態の場合、走査形電子顕微鏡(SEM)観察では見られなかった。さらに、絶縁膜405の表面は通常のプラズマCVD法によるSiO<sub>2</sub>膜であるため、次の工程に特に不都合が生じることもなかった。

【0170】なお、本実施形態では、TMSと酸素の組

み合わせの場合を示したが、有機シランとしてTMS以外に、例えば、テトラエチルシラン ( $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )、テトラメトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、テトラエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )、ヘキサメチルジシロキサン ( $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ )、テトライソプロポキシシラン ( $\text{Si}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_4$ ) などのアルコキシシランを用いても同様の効果があった。また、キシレン、フェニルトリメチルシラン、ジフェニルトリメチルシランを用いても効果が同様にあった。

【0171】さらに、少なくとも酸素元素を構成原子として含む化合物として $\text{O}_2$  以外に、例えば、オゾン、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  などを用いても同様な効果があった。

【0172】(第4の実施形態) 図7は、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【0173】まず、図7(a)に示すように、シリコン基板501上に厚さ $1\mu\text{m}$ の熱酸化シリコン酸化膜502を形成し、次いでAl合金配線503となる厚さ $0.9\mu\text{m}$ のAl合金膜を通常のスパッタリング法で堆積し、このAl合金膜を通常の光露光法と反応性オンエッチングとを用いてパターンニングし、Al合金配線503を形成する。

【0174】なお、図中、504は配線間の溝を示している。また、Al合金配線503は熱酸化シリコン酸化膜502に形成された接続孔(不図示)を介してシリコン基板501に形成された素子(不図示)に接続している。

【0175】次にシリコン基板501に第3の実施形態に示した手順に従って、図7(b)に示すように、絶縁膜505を形成する。ただし、成膜条件は、TMS流量 $20\text{cm}^3/\text{min}$ 、酸素流量 $100\text{cm}^3/\text{min}$ 、圧力 $0.2\text{Torr}$ 、マイクロ波電力 $500\text{Watt}$ 、基板温度 $R.T.$ (室温)である。この成膜条件は、一条件を示したもので、この条件に限定されるものではない。

【0176】このように相対的に酸素ラジカルの発生しやすい状況にすると、図7(b)に示すように、コンフォーマルな形状が実現しやすい。酸素ラジカルの発生しやすい状況とは、TMS流量が同一であれば酸素流量の大きい領域、あるいはマイクロ波電力の大きい領域、なるべく前記範囲(室温)内で基板温度の高い領域である。

【0177】走査形電子顕微鏡(SEM)で観察した結果、同図(b)に示すように、絶縁膜505の膜厚は、溝504の底と配線503上とで概ね同じであった。

【0178】本実施形態の特徴は、溝504の底とAl合金配線503上にほぼ同一の膜厚の絶縁膜505が形成されていることが本質ではなく、Al合金配線503上にもある程度の膜厚( $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ )の絶縁膜

505が形成されていることが本質である。なお、横方向の配線間容量を下げる目的では、Al合金配線間を積極的に絶縁膜505で埋込んだほうが良い。

【0179】次に真空槽から取り出した後、図7(c)に示すように、通常のプラズマCVD法により全面に厚さ約 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 膜506を形成する。なお、溝504の埋込み形状を改良するために、一部有機シランと $\text{O}_3$ とを用いて絶縁膜を例えば $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ 堆積した後、プラズマCVD法で $\text{SiO}_2$ 膜506を形成しても良い。

【0180】この後、通常の方法に従って、上層Al配線を形成する。すなわち、所望の位置にAl合金配線503に対するコンタクトホールを開孔した後、上層Al合金配線となる厚さ $0.4\sim 1.0\mu\text{m}$ のAl合金膜を形成し、これを通常の光露光法と反応性イオンエッチングとを用いてパターンニングして、上層Al合金配線を形成する。

【0181】最後に、プラズマCVD法により厚さ $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した後、パッドを形成する。

【0182】このようにして得られた半導体装置(試料)を電気的信頼性試験にかけた。その結果、ストレス・マイグレーションによる不良率は、従来のものに比較して、約2桁以上小さくなることを確認した。

【0183】これは、Al合金配線503に接触する絶縁膜505は粘度を持つ絶縁膜であるため、その後のプラズマCVD法で形成した $\text{SiO}_2$ 膜506が通常の熱ストレスを持っていたとしてもAl合金配線503にかかる熱応力が緩和されたためと考えられる。

【0184】本実施形態では、Al合金配線503上にも概ね $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ の膜厚の絶縁膜505を形成したことが特徴である。すなわち、Al合金配線503の上面および側面は本実施形態の柔らかい絶縁膜505で包みこまれている。

【0185】このような構造を取ることにより、絶縁膜505上にプラズマCVD法で形成した $\text{SiO}_2$ 膜506の熱応力を緩和することができ、ストレス・マイグレーションの発生を抑制することができたと考えられる。

【0186】また、層間絶縁膜を全て絶縁膜505にしてしまわないことにも本実施形態の特徴である。電流ストレスが増大するにつれて、ストレス・マイグレーションのみならず、エレクトロ・マイグレーションの発生もAl合金配線の電気的信頼性を低下させる大きな要因になる。

【0187】この対策として、Al合金配線の上下にTiN障壁層を設ける方式が採用されている。この構造では、大きな電流ストレスが印加されたAl合金配線のAl原子は、電流ストレスの印加方向に移動する。

【0188】下流側に移動したAl原子は、下流側のAl合金配線にとって余剰原子となる。Al合金配線の上

下の面が固いTiN障壁層で覆われているため、Al合金配線の横方向に隣接する絶縁膜の弱い箇所に沿って成長する（横ヒロック）。

【0189】この横ヒロックが著しく成長した場合には、隣のAl合金配線と接触してしまい、電氣的短絡をもたらす。

【0190】もし、柔らかい絶縁膜505でAl合金配線間の横方向の隙間を全て埋め込んでしまうと、この横ヒロック耐性は弱くなる。しかし、本実施形態のように、Al合金配線に接触する領域にのみ柔らかい絶縁膜505を用い、それ以外のAl合金配線間の隙間は従来のSiO<sub>2</sub>膜506を用いると、横ヒロック耐性も劣化しないことを確認した。

【0191】（第5の実施形態）図9は、本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【0192】図9（d）は、本実施形態の製造方法によって得られた半導体装置を表している。図中、701は、素子分離され、素子が形成されたシリコン基板を示している。このシリコン基板701上には、シリコン酸化膜702が形成されている。このシリコン酸化膜702上には、所望パターンの配線7031、7032、7033が形成されている。これら配線7031、7032、7033は、シリコン酸化膜702に形成された図示しない接続孔（コンタクトホール）を介して基板表面に形成された図示しない素子と電氣的に接続されている。

【0193】これら配線7031、7032、7033は、本発明の絶縁膜704により覆われている。絶縁膜704上には配線705が形成されており、この配線層707は、絶縁膜704に形成された接続孔（ヴィアホール）706を介して、配線7032に接続している。配線7031、7032、7033、705の材料は、例えば、アルミニウム-珪素1%-銅0.5%合金である。

【0194】図8は、本実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図である。この半導体装置は凝縮CVD法により絶縁膜704を形成できるものである。図中、601は真空槽を示しており、この真空槽601は排気口602を介して高真空に排気でき、その到達真空度は $2 \times 10^{-7}$  Torr以上である。排気装置は、簡単のため図示していない。

【0195】真空槽601内には、基板を支持するための基板支持台603が設定されており、その上にシリコン基板604が設置されている。

【0196】真空槽601には、各種ガスを供給するための配管が接続されている。すなわち、酸素ガス、水素ガス、一酸化炭素ガス、窒素ガスなどの各種プロセスガスおよびパージガスを供給する配管605、TMSを流すための配管615、および窒素ガスを流すための配管

630がそれぞれ真空槽601に接続されている。配管605は例えばステンレス製のものである。

【0197】各種ガスを供給する配管605（簡単のためガス供給源は図示せず）には、上から順にバルブ6061～6069およびマスフローコントローラ6071～6079が設けられている。

【0198】配管605は、バルブ608、アタッチメント609を介してサファイヤ管611に接続されており、このサファイヤ管611はアタッチメント612を介して真空槽601に接続されている。

【0199】また、配管605は、バルブ651、652を介してオゾナイザ653が接続されている。オゾンを用いる際には、バルブ608を閉じ、原料ガスをバルブ651を介してオゾナイザ653に供給し、オゾンを含むガスをバルブ652を介して配管605に供給する。

【0200】オゾナイザ643に供給する原料ガスとしては、酸素ガス、酸素ガスと窒素ガスの混合ガス、または酸素ガスと二酸化炭素ガスの混合ガスが好ましい。

【0201】サファイヤ管611の途中にはマイクロ波放電によるプラズマ発生用の放電電極610が設置されている（簡単のため、マイクロ波電源およびマイクロ波供給系は図示されていない）。

【0202】サファイヤ管611の近傍に、管内を通過するガスを励起するための光源654を設置しても良い。励起光としては、例えば通過ガスの電子状態の励起を引き起こすために、紫外線が好ましい。

【0203】TMSを供給するための配管615（簡単のためTMS供給源は図示せず）は、バルブ616、マスフローコントローラ617、バルブ618、ステンレス配管619を介して真空槽601に接続されている。マスフローコントローラ617は、精密な流量調整ができればニードル・バルブで代用しても良い。

【0204】配管630を介して流す窒素ガス（簡単のため窒素ガス供給源は図示せず）は、基板604の出し入れのために真空槽601内を大気圧に戻したり、冷却された基板604の温度を室温まで戻すのに要する時間の短縮を目的として、真空槽601内の圧力を調整するために流す。また、この窒素ガスは、絶縁膜の堆積時に圧力調整のために流しても良い。

【0205】また、配管630は、バルブ631、マスフローコントローラ632、バルブ633、配管634を介して真空槽601に接続されている。

【0206】ステンレス製の基板支持台603の内部には、基板冷却用の銅管635、635'（銅管に流すガスの供給側を635とし、出口側を635'と記述する）が埋込まれており、銅管635は、予め液体窒素などの冷媒中を通過させて冷却された窒素ガスおよび室温の窒素ガスの供給装置に接続されている（簡単のため、窒素ガスの冷却装置および供給装置は図示せず）。

【0207】基板支持台603には加熱用の熱源であるシース・ヒーター636が設けられており（簡単のため電源は図示せず）、このシース・ヒーター636により基板604を所望の温度に加熱することができる。

【0208】真空槽601の壁面は二重構造になっており、壁面を加熱し、真空槽601内のガス温度分布を均一に保つための熱源641と保温材642が備え付けられている（簡単のため電源は図示せず）。

【0209】真空槽601の内部には、絶縁膜表面近傍の粘度を高くする工程に用いるための光源655およびマイクロ波発生用電源656が設置されている。光源655として、波長2.6~3.3 $\mu\text{m}$ の赤外線源、波長142~308nmの紫外線源、基板の高速昇温用の光源のいずれも、効果があった。これらの光源655およびマイクロ波発生用電極656は、単独で用いても良いし、複数の光源やマイクロ波発生用電極を組み合わせても用いても良い。

【0210】以下、図8、図9を用いて、実際の操作にのっとり本発明の絶縁膜の形成方法を説明する。

【0211】まず、真空槽601を大気圧に戻して、基板604を基板支持台603上に載置する。この際、真空槽601の脇にゲート・バルブを介して真空にした予備室を設け、ロボット・アームを用いて自動で基板を搬送しても良い。また、基板204は、例えば図9(a)に示される配線7031~7033が形成された基板である。

【0212】次に排気口602を介して到達真空度まで真空槽201内を排気する。このときの到達真空度は、 $1 \times 10^{-7} \text{Torr}$ より高真空とする。

【0213】次に銅管635から銅管235'に冷却した窒素ガスを流し、基板204を冷却する。基板支持台603の温度は概ね-100~25℃に設定し、このとき基板温度は-80~25℃となる。

【0214】基板温度が所望の温度に安定したのを確認した後、TMS用のマスフローコントローラ617を概ね1~100 $\text{cm}^3/\text{min}$ に設定し、バルブ616、618を開にしてTMSを真空槽601内に導入する。

【0215】さらに、酸素( $\text{O}_2$ )用の質量流量計6077を1~1000 $\text{cm}^3/\text{min}$ に設定し、バルブ6067、608を開にして、酸素ガスを真空槽601内に導入する。

【0216】このとき、真空槽601内の圧力は、排気口602のコンダクタンスを変えることにより、概ね10mTorr~500Torrにすることができる。その内訳は、TMS分圧2~200Torr、酸素分圧2~400Torrである。

【0217】次に酸素流量が安定した後、放電電極610にマイクロ波電力を概ね100~5000W印加し、酸素のマイクロ波放電を発生させ、図9(b)に示すように、酸素プラズマとTMSとの反応生成物からなる絶

縁膜704を配線7031~7033を覆うようにシリコン基板704上に堆積させる。

【0218】堆積の終了は次のような手順で行なった。

【0219】まず、マイクロ波電力の出力を切り、マイクロ波放電を停止する。

【0220】次にバルブ616、618を閉にしてTMSの供給を停止した後、バルブ6067、608を閉にして酸素ガスの供給を停止する。

【0221】次に銅管635から銅管635'に流している冷却用窒素ガスの供給を停止し、その代わりに室温の窒素ガスを流す。

【0222】このとき、窒素用の質量流量計632を1~101/minに設定し、バルブ631、633を開にして窒素ガスを配管634から真空槽601内に導入し、真空槽601内をほぼ大気圧に近い圧力にして基板温度を室温に戻す。

【0223】最後に、真空槽601内を大気圧に戻して基板604を取り出し、必要に応じて次の基板を基板支持台603に設置する。これで1回の絶縁膜の成膜工程が終了する。

【0224】上記絶縁膜704の成膜において、典型的な具体的なプロセス条件は、例えば、TMS流量20 $\text{cm}^3/\text{min}$ 、酸素ガス流量200 $\text{cm}^3/\text{min}$ 、堆積時の雰囲気圧力0.2Torr、マイクロ波放電出力200W、基板温度-30℃であり、このとき、絶縁膜301の堆積速度は約0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ である。

【0225】ここでは、放電時間を40分とし、厚さ2 $\mu\text{m}$ の絶縁膜704を形成した。この絶縁膜301の粘度は10000cP未満であり、ピンセットが容易に突き刺さるほど柔らかかった。

【0226】次に図9(c)に示すように、配線7032に対するヴィアホール706を絶縁膜704に開孔した後、例えば、以下に説明する方法に従って絶縁膜704の表面近傍部分のみの粘度を選択的に高くする。

【0227】まず、基板704を再び図8に示す装置の真空槽601内に設置する。

【0228】次に、例えば、マスフローコントローラ6076により水素ガス流量を150 $\text{cm}^3/\text{min}$ に設定し、バルブ6066を開け、放電電極610に200Wの高周波を印加して、サファイヤ管611を介して水素プラズマを真空槽601内に導入するとともに、基板704をヒーター636によって例えば300℃に加熱する。このようにして、基板704を水素プラズマ雰囲気中に例えば10分間晒す。なお、真空槽601内の圧力は例えば1Torrとする。

【0229】次に基板704を冷却するために、銅管635から銅管635'に窒素ガスを流すと同時に、上記と同様の操作により配管634から窒素ガスを真空槽601内に導入する。基板温度が室温付近に到達後、基板704を真空槽601内から取り出す。

【0230】表面近傍部分の粘度を高くする処理を行なった絶縁膜704は、粘度が10000cp以上となり、ピンセットが容易には突き刺さらないほど固い状態になった。

【0231】最後に、図9(d)に示すように、ビアホール706の底面の配線7032を適当な清浄化処理で洗浄した後、絶縁膜704上に配線705となる金属層をマグネトロン・スパッタリング法で形成し、上記金属層を光露光法と反応性イオンエッチング法を用いて加工して、配線7032に電氣的に接続する配線705を形成する。

【0232】以上述べた本実施形態の方法により形成された半導体装置、および絶縁膜704の表面近傍分の粘度増加処理を行っていない、従来の技術により形成された半導体装置の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により調べた。

【0233】その結果、本実施形態の半導体装置は、図9(d)に示されるように、絶縁膜704の形状は、上側表面およびビアホール706の側壁を含め良好であった。また、絶縁膜704の表面から概ね0.1 $\mu$ mおよびビアホール706の側壁から概ね0.05 $\mu$ mの位置に、粘性(粘度)の変化による急峻な界面が観測された。配線間の溝、配線段差は空隙なく隅まで絶縁膜704で埋め込まれていた。

【0234】これに対して、従来技術により形成された半導体装置では、配線間の溝、配線段差は隅まで絶縁膜704で埋め込まれているものの、絶縁膜704の表面およびビアホール706の側壁は、表面粘性の向上処理がなされていないため、表面に微小な凹凸が見られた。また、絶縁膜自体の低い粘性のため、ビアホール706の形状が変化していた。

【0235】また、本実施形態の半導体装置と従来の半導体装置とについて、電気特性試験を行なったところ、本実施形態の半導体装置の配線寿命は従来の半導体装置のそれに対して概ね10%のびていた。

【0236】このような差が現れた理由としては、従来の半導体装置における劣化の原因である、例えば、マグネトロン・スパッタリング法等のスパッタリング法で用いられるプラズマが引き起こす絶縁膜704の表面の凹凸や、絶縁膜704の構成分子の化学結合の切断などによるリーク電流や、ビアホール706の変形による配線コンタクト不良などが、本実施形態の場合、絶縁膜704の表面近傍部分の粘度増加処理によって、抑制されたためと考えられる。このような絶縁膜の形状改善による配線の信頼性向上の効果は、半導体素子の微細化とともに、ますます顕著になると予想される。

【0237】一方、従来技術による絶縁膜と、本実施形態の方法に従って形成された絶縁膜との膜質を比較するため、これらの絶縁膜を表面が平坦なシリコン基板上に形成した。

【0238】すなわち、一方は公知の凝縮CVD法により形成した絶縁膜(粘度10000cp未満)、もう一方は同様に凝縮CVD法により形成した絶縁膜に、上述した粘度増加処理を長時間施し、膜の大半の粘度を高めた絶縁膜(粘度10000cp以上)である。

【0239】これらの絶縁膜に対して、透過型フーリエ変換赤外分光分析、化学的湿式法と原子吸光分析や質量分析などを組み合わせた原子組成比分析、および吸水性試験を行なったところ、検出精度の範囲内で、これらの絶縁膜は同様の膜質であった。

【0240】赤外分光分析で観測された主な吸収ピークは、Si-O-Si伸縮振動ピークおよびSi-CH<sub>3</sub>伸縮振動ピークであった。Si-O-Siピークに対するSi-CH<sub>3</sub>ピークの強度比は、いずれの絶縁膜も10~50%であった。いずれの絶縁膜も真空槽201の到達真空度が低い場合にはH<sub>2</sub>O吸収ピークがみられた。このため、真空槽201の到達真空度はなるべく高真空にしたほうが良い。化学的湿式法でシリコン基板上のすべての絶縁膜を溶かして、原子吸光法および質量分析計等で評価すると、CとSiとの組成比は1:1から20:1程度であり、いずれの絶縁膜もCの方が含有率としては多かった。

【0241】吸水性を評価すると、いずれの絶縁膜も、大気放置2日間でもほとんど水分を吸収しなかった。熱的安定性を検討するため、真空雰囲気中で650℃まで加熱しながら質量分析器で放出ガスを評価すると、300℃でH<sub>2</sub>Oがわずかに検出され、その後300-600℃までC、Hの関与するピークは検出されたものの、H<sub>2</sub>Oのピークは検出されなかった。

【0242】これらの結果から、凝縮CVD法によって形成された絶縁膜について、表面近傍部分のみの粘性を高める工程を行なっても、膜全体の性質はさほど変化しないことが分かる。

【0243】したがって、従来の凝縮CVD法による絶縁膜が有している、低誘電率および低吸湿性という優れた性質は、表面近傍部分の粘性を高めても劣化しない。むしろ、粘性を高める処理を施すと、膜表面近傍部分の分子間の結合が強化されるので、膜のより一層の低誘電率化および低吸湿性化を図れるようになる。

【0244】絶縁膜の表面近傍部分のみの粘性が高く、絶縁膜の内部の粘性が低いままに保たれているのは、配線層間の絶縁膜(層間絶縁膜)の性質として非常に好ましい。表面近傍部分の粘性が高いことは、絶縁膜に選択的に開孔されるビアホール等のスルーホールの位置や形状の安定化に寄与する。また、絶縁膜形成後の例えばマグネトロン・スパッタリング等のスパッタリングによる金属配線層の形成工程において、スパッタリングプラズマによる絶縁膜の損傷が回避され、絶縁膜で隔てられた配線間のリーク電流の発生を防止できる。

【0245】一方、絶縁膜内部の粘性が低いことは、絶



縁膜がその下部の配線に応力を与えるおそれがなく、段差被覆性および絶縁膜表面の平坦性が向上し、またストレス・マイグレーションによる配線の断線が防止される。

【0246】以上述べてきたように、凝縮CVD法によって形成された絶縁膜に、表面近傍部分のみの粘性を高める処理を施すことは、低誘電率、低吸湿性かつ良好な段差埋め込み特性を有し、さらに、変形しにくく、プラズマなどによる損傷を受けにくい絶縁膜を得るために、極めて有効な手段である。

【0247】なお、本実施形態は、以下のように種々変形が可能である。

【0248】例えば、凝縮CVD法による絶縁膜704の堆積後、基板701を取り出す前に、絶縁膜704の表面近傍部分のみの粘性を高める処理を行なっても良い。この処理を行なうことにより、絶縁膜704にヴィアホール706を開孔する工程において、絶縁膜704の変形によるヴィアホール706の位置や形状の変化を効果的に防止できるようになる。

【0249】また、凝縮CVD法による絶縁膜704の堆積後、絶縁膜704の表面近傍部分のみの粘性を高める処理は、真空を破らずに連続的に行なうことが好ましい。これは、堆積直後の絶縁膜704が大気に晒されると、粘性の低い膜の表面には微粒子や水分が吸着しやすく、このような微粒子等は、絶縁膜704の膜質や、その上に形成される配線706に対して悪影響を与えるからである。

【0250】また、凝縮CVD法による絶縁膜704の堆積後、絶縁膜704の表面近傍部分のみの粘性を高める処理は、例えば、搬送に伴う絶縁膜704の変形や装置内のダストの吸着を防ぐために、同一の真空槽で行なうことが好ましい。

【0251】また、本実施形態では、まず、TMSと酸素ラジカルとを気相で反応させ、生成物が被処理基板上に凝縮する作用を利用している（凝縮CVD）。生成物は、有機シランと酸素ラジカルとの重合反応生成物と考えられる。原料の有機シランモノマーとして、TMS以外の有機シランを用いても良い。例えば、テトラエチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、テトライソプロポキシシランである。また、有機シランと反応させる酸素セジカル発生源として、酸素ガス以外に、オゾン、CO、CO<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>など酸素原子を含むガスを用いても良い。

【0252】また、本実施形態では、凝縮CVD法によって形成された絶縁膜704に対して、表面近傍部分の粘性を高めるため、酸素ラジカル雰囲気を用いた。

【0253】その作用としては、絶縁膜704を構成する分子である、有機シランと酸素ラジカルとの重合生成物（例えば  $(-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{O}-)_n$  :  $\text{R}^1$  ,  $\text{R}$

<sup>2</sup>は側鎖を表す)に対して、側鎖、Si-終端、O-終端など、活性な部分の反応を誘起し、絶縁膜構成分子間、あるいは構成分子内でさらなる重合架橋反応を引き起こし、絶縁膜の構造がより強固になるものと考えられる。

【0254】また、このように架橋反応が強化されることにより、半導体デバイス技術の観点から本絶縁膜に要求されている、絶縁膜の低誘電率化および低吸湿性化が促進される。

【0255】このような作用からすれば、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高める処理として、酸素ラジカル以外を用いることも可能である。

【0256】また、凝縮CVD法によって形成された絶縁膜704に対して、架橋反応を誘起し、表面近傍部分の粘性を高めるために用いる手段として、例えば、酸素ラジカルと同様に、絶縁膜704の表面近傍部分に酸素原子を含む活性種を供給できるものを用いても良い。例えば、酸素原子を有する分子を含むガス雰囲気のパラマやオゾンがあげられる。

【0257】ここで、酸素原子を有する分子は、例えば、絶縁膜704中に存在する元素と同じ元素から構成されるもの（例えば、CO、CO<sub>2</sub>）、あるいは絶縁膜704中に存在する元素と絶縁膜704中から脱離しやすい元素とから構成されるもの（例えば、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）である。

【0258】また、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高めるため、水素ラジカルを用いても良い。その作用としては、絶縁膜704の構成分子（例えば  $(-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{O}-)_n$  :  $\text{R}^1$  ,  $\text{R}^2$  は側鎖を表す)に対して、 $\text{R}^1-\text{Si}$ 、 $\text{R}^2-\text{Si}$ をそれぞれ $\text{R}^1-\text{H}$ 、 $\text{R}^2-\text{H}$ 、としてSi-O-ネットワークから切り離し、Si-O-ネットワーク間の反応を誘起し、絶縁膜中の化学結合をより強固にするものと考えられる。

【0259】また、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高めるために、絶縁膜704内の特定の官能基を振動励起させ、その基の反応を促進させても良い。そのためには、絶縁膜704中に微小に存在し、膜の低い粘性の一因であると思われる、OH結合の励起光が好ましい。

【0260】粘性向上に効果のあった光は、OH結合の吸収波長に相当する、概ね2.6~3.3μmの赤外線であった。また、主として側鎖 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 中にあると思われるCH結合を励起する、波長3.3~3.5μmの赤外線を用いても、絶縁膜704の粘性を向上させる効果があった。

【0261】また、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高めるために、紫外線を照射し、絶縁膜構成分子の電子状態を励起しても効果があった。特に、波長142~308nmの紫外線による効果が顕著であった。この際、光源としてエキシマランプを用いたが、他の光源でも良い。

【0262】また、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高めるために、絶縁膜704の表面近傍部分のみを加熱しても良い。

【0263】例えば、粘性の低い絶縁膜704が形成された基板をマイクロ波に晒すと、絶縁膜704の表面近傍部分に微量に存在する水分子などが励起され、表面近傍部分のみが加熱され、絶縁膜704の構成分子間の架橋反応が促進される。

【0264】この場合の雰囲気として、架橋反応を阻害しない、窒素ガスやアルゴンガスのような不活性ガス雰囲気あるいは減圧雰囲気が良い。あるいは、酸素原子を有する分子を含むガム雰囲気とし、マイクロ波によって発生する、酸素原子を含む活性種を、架橋反応の促進に利用しても良い。

【0265】また、例えば、赤外線ランプ加熱を用いた、高速昇降温装置を用いても良い。この場合、昇温速度が低すぎると、絶縁膜704の表面のみならず内部まで加熱されて架橋反応が進んでしまい、絶縁膜704の下地の配線7031～7033に応力が加わるようになって好ましくない。

【0266】絶縁膜704の比熱、熱伝導速度および架橋反応の温度依存性を考慮すると、毎秒概ね10℃以上の昇温速度が必要である。到達温度としては、概ね450℃～700℃が好ましい。基板温度は、この温度に到達後、配線7031～7033の熱変形を避けるため、速やかに450℃以下に下げて温度を保持するのが好ましい。

【0267】以上に述べた、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高める様々な処理方法においては、絶縁膜704の原料、粘度、粘性を高める深さ、仕上りの粘性などの必要に応じて、処理温度、気体圧力、気体流量、放電出力、光量、光の波長、処理時間、昇降温速度など、種々のプロセス条件を適宜変化させても良い。また、複数の処理方法を組み合わせても良い。

【0268】図8には、以上に述べた様々な絶縁膜堆積工程および絶縁膜の表面近傍部分の粘性向上工程に適用できる装置の構成例が示されているが、必要に応じて、図8の装置の一部の構成のみを有するものを使用しても良い。例えば、絶縁膜の表面近傍部分の粘性向上工程に用いる部分と、絶縁膜堆積工程に用いる部分とに区別し、必要な方の部分のみからなる装置を使用しても良い。

【0269】また、本実施形態では、シリコン基板を用いたが、例えば、GaAs基板、ZnSe基板、SOI基板など他の基板を用いても良い。

【0270】本実施形態では、絶縁膜704に選択的に接続孔を開孔する工程を別の装置で行なったが、絶縁膜堆積、絶縁膜の表面近傍部分の粘性向上、接続孔開孔など一連の工程を、真空を破らずに連続的に行なう装置で行なっても良い。これら一連の工程を同一の真空槽で行

なっても良い。

【0271】以上に述べた、粘性の低い絶縁膜704に対して、その表面あるいはビアホール706の側壁近傍の構成分子間の架橋反応を誘起し、表面あるいはビアホール706の側壁近傍のみの粘性を高める方法では、その部分の絶縁膜704の深部まで粘性が高くなると、絶縁膜704の内部の配線7031, 7033に応力が加わってしまい、好ましくない。

【0272】絶縁膜704の内部の配線7031, 7033に応力が加わらないためには、絶縁膜704の最大膜厚を $t_{max}$ とし、絶縁膜704内の粘性の高い領域の、絶縁膜704の表面あるいは側壁からの最大距離を $d_{max}$ とすると、概ね $d_{max} \leq 0.1 t_{max}$ とするのが好ましい。

【0273】絶縁膜704内の粘性の高い領域の、絶縁膜704の表面あるいはビアホール706の側壁からの最大距離 $d_{max}$ は、絶縁膜704の変形およびプラズマなどによる損傷を防止するために必要な最小値、およびこれら変形および損傷防止の効果が飽和する値を考慮すると、概ね $10\text{ nm} \leq d_{max} \leq 100\text{ nm}$ の範囲が好ましい。

【0274】以上に述べた、粘性の低い絶縁膜704（第1の絶縁膜）に対して、表面近傍部分の粘性の高い構造を実現する手段として、絶縁膜704の表面近傍部分の粘性を高める代わりに、粘性の高い別の絶縁膜（第2の絶縁膜）を形成しても良い。

【0275】この場合、第2の絶縁膜の膜厚を、上記 $d_{max}$ の範囲に限らず、第2の絶縁膜の膜質や半導体装置の設計上の必要に応じて、任意に変化させることができる。第2の絶縁膜の形成は、第1の絶縁膜を形成した後、ビアホールを開孔する工程の前に行なうことが好ましい。ビアホールを開孔する工程の後に行なっても良いが、この場合、ビアホールの底面にも第2の絶縁膜が形成される可能性がある。ビアホールの底面に形成される第2の絶縁膜の膜厚が大きいと、ビアホールを再び開孔する工程が必要となる。

【0276】第1の絶縁膜より粘性の高い第2の絶縁膜の形成工程には、例えば、本実施形態に挙げた凝縮CVD法で、絶縁膜の粘性が高くなるようなプロセス条件を用いる。

【0277】具体的には、例えば、原料の有機シランガスに対する酸素ガスの流量を小さくするか、または酸素ラジカル発生のための放電出力を高くすることにより、有機シランと酸素ラジカルとの重合反応生成物の重合度を高める。

【0278】また、第2の絶縁膜の形成工程として、例えば、テトラエトキシシラン(TEOS)-オゾン法を用いるか、高分子膜形成のために有機物の重合工程を用いても良い。

【0279】第1の絶縁膜を形成した後、第2の絶縁膜

を形成する工程は、真空を破らずに連続的に行なうことが好ましい。第1の絶縁膜の堆積直後の基板が大気に晒されると、粘性の低い膜の表面には微粒子や水分が吸着しやすく、絶縁膜の膜質や、その上にさらに形成される配線に対して悪影響を与える。

【0280】第1の絶縁膜を形成した後、第2の絶縁膜を形成する工程は、例えば搬送に伴う絶縁膜の変形や装置内のダストの吸着を防ぐため、同一の真空槽で行なうことが好ましい。

【0281】第1の絶縁膜を凝縮CVD法により形成した後、第2の絶縁膜を形成する工程の前に、上述した第1の絶縁膜（絶縁膜704）の表面近傍部分の粘性を高める工程を行なっても良い。

【0282】また、本実施形態では、凝縮CVD法を用いる場合について説明したが、凝縮CVD法以外の低粘性絶縁膜の形成方法にも適用できる。絶縁膜に要求されている、低誘電率、低吸湿性かつ低粘性という性質は、回路の高速応答性、熱応力、段差被覆性などの要請に基づく。

【0283】特に段差被覆性、熱応力および表面平坦性の問題の対応策としては、粘性の低い絶縁膜を基板上に形成することが必要である。そのような粘性の低い絶縁膜について、表面近傍部分のみの領域の粘性の高い構造を形成することにより、絶縁膜に要求されている低誘電率、低吸湿性、かつ膜内部の低粘性などの特性を保持しつつ、膜の損傷に対する耐性や加工精度の向上に寄与するのが、本発明の目的である。

【0284】なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記実施形態では本発明を層間絶縁膜に適用した場合について説明したが、本発明は保護絶縁膜（パッシベーション膜）にも適用できる。

【0285】この場合、図10に示すように、ボンディング・パッドの周辺や周辺回路近くに、本発明の保護絶縁膜805が大面积に存在する場合には、A1合金膜をバタニングして配線803を形成する際に、A1合金膜のダミーピラー806を形成しておく。保護絶縁膜805は、例えば、層間絶縁膜204と同様な方法で形成する。

【0286】なお、ダミーピラー806は、上記シリコン酸化膜804とは異なる絶縁材料の膜、例えば、プラズマCVDシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を用いることができる。

【0287】これにより、ボンディング等の工程で配線803にかかる圧力で保護絶縁膜805が変形するという不都合を防止できる。なお、図中、801はシリコン基板、807は接続孔（ビアホール）を示している。

【0288】また、ダミーピラー806を形成する代わりに、保護絶縁膜805の表面を300℃以下の低温で焼き固めても同様な効果が得られる。

【0289】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、微細領域内を良好な形状でもって埋め込むことができる絶縁膜を実現できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図

【図2】窒素ガス供給装置の概略構成を示す模式図

【図3】本発明の第2の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図

【図4】本発明の第3の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図

【図5】本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図

【図6】絶縁膜の膜厚の地下依存性を示す図

【図7】本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図

【図8】本発明の第5の実施形態で使用する半導体製造装置の概略構成を示す模式図

【図9】本発明の第5の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図

【図10】本発明の柔らかい保護絶縁膜の変形の防止方法を説明するための図

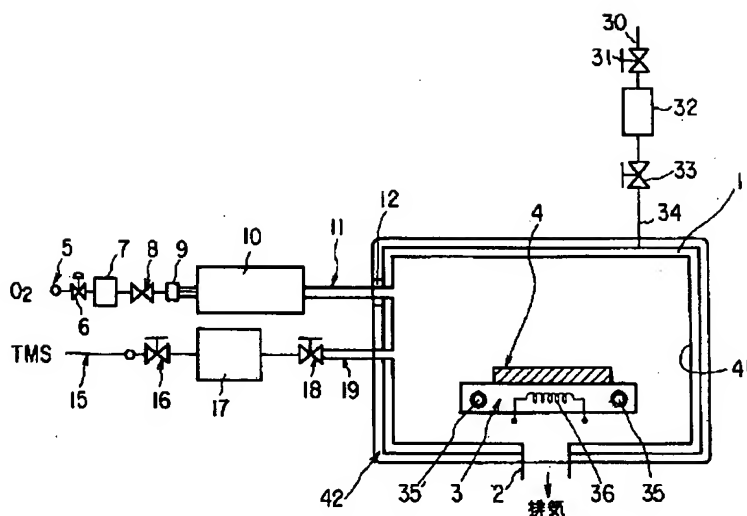
【符号の説明】

- 1…真空槽
- 2…排気口
- 3…基板支持台
- 4…シリコン基板
- 5, 15, 19, 30, 34…配管
- 6, 8, 16, 18, 31, 33…ストップ・バルブ
- 7, 17, 32…質量流量計
- 9, 12…アタッチメント
- 10…キャビティ
- 11…A12 O3 管
- 35, 35'…銅管
- 36…シース・ヒータ
- 41…熱源
- 42…保温材
- 101…配管
- 102, 104, 105, 107, 110…ストップ・バルブ
- 103…質量流量計
- 106, 109…枝管
- 108…スパイラル管
- 111…液体窒素溜め
- 112…液体窒素
- 201…シリコン基板
- 202…シリコン酸化膜
- 203…配線
- 204…層間絶縁膜
- 301…真空槽

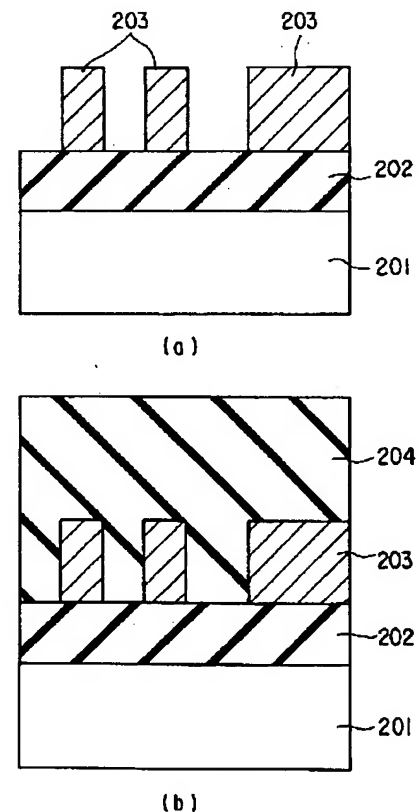
302…排気口  
 303…基板支持台  
 304…シリコン基板  
 305, 315, 330, 334…配管  
 306, 308, 316, 318, 331, 333…ストップ・バルブ  
 307, 317, 332…質量流量計  
 309, 312…アタッチメント  
 310…キャビティ  
 311…A12 O<sub>3</sub> 管  
 319…ステンレス配管  
 335, 335'…銅管  
 401…シリコン基板  
 402…シリコン酸化膜 (第1の絶縁膜)  
 403…A1合金配線  
 404…配線間の溝  
 405…絶縁膜 (第2の絶縁膜)  
 406…SiO<sub>2</sub> 膜 (第3の絶縁膜)  
 501…シリコン基板  
 502…シリコン酸化膜 (第1の絶縁膜)  
 503…A1合金配線  
 504…配線間の溝  
 505…絶縁膜 (第2の絶縁膜)  
 506…SiO<sub>2</sub> 膜 (第3の絶縁膜)  
 601…真空槽

602…排気口  
 603…基板支持台  
 604…シリコン基板  
 605, 615, 630, 634…配管、  
 6061 ~ 6069 …バルブ  
 608, 616, 618, 631, 633, 651, 652…バルブ  
 6071 ~ 6079, 617, 632…マスフローコントローラ  
 609, 612…アタッチメント  
 610…プラズマ発生用放電電極  
 611…サファイヤ管  
 619…ステンレス配管  
 635, 635'…銅管  
 636, 641…ヒーター  
 642…保温材  
 653…オゾナイザー  
 654, 655…光源  
 656…マイクロ波発生用電極  
 701…シリコン基板  
 702…シリコン酸化膜  
 7031 ~ 7033 …配線 (第1の導電膜)  
 704…絶縁膜  
 705…配線 (第2の導電膜)  
 706…接続孔

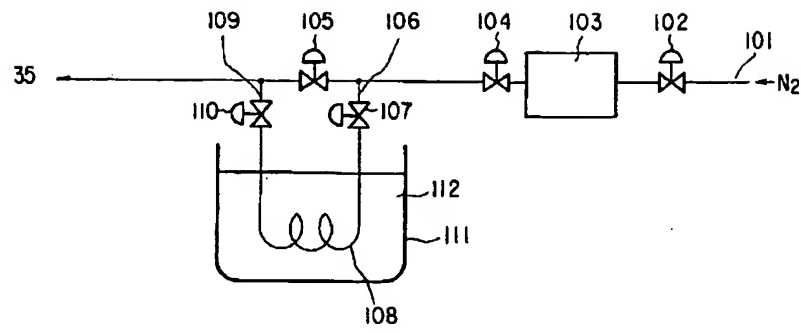
【図1】



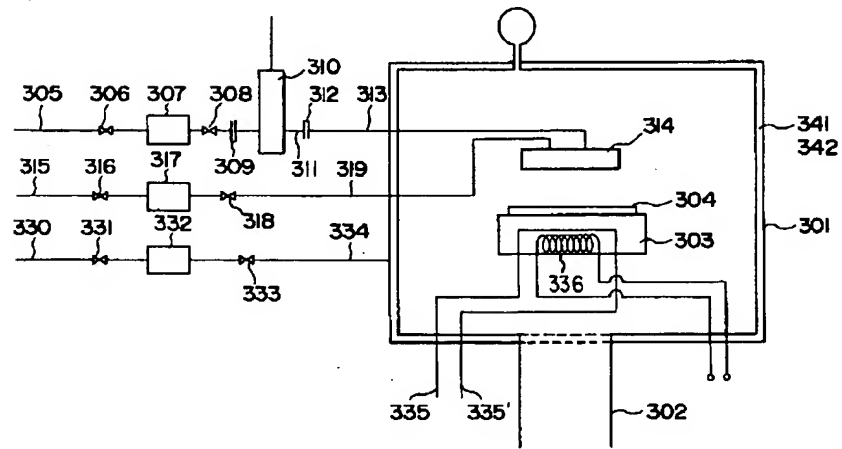
【図3】



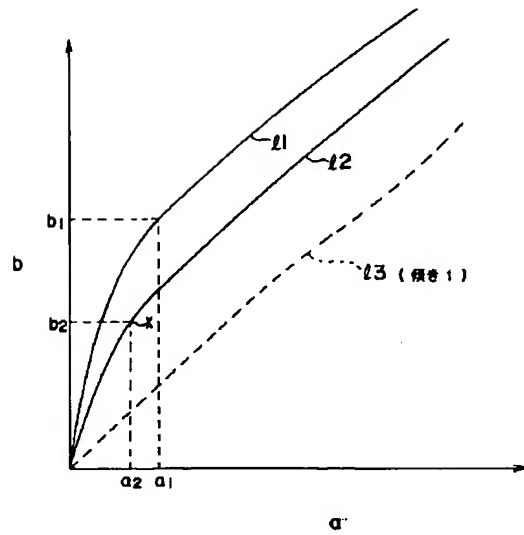
【図2】



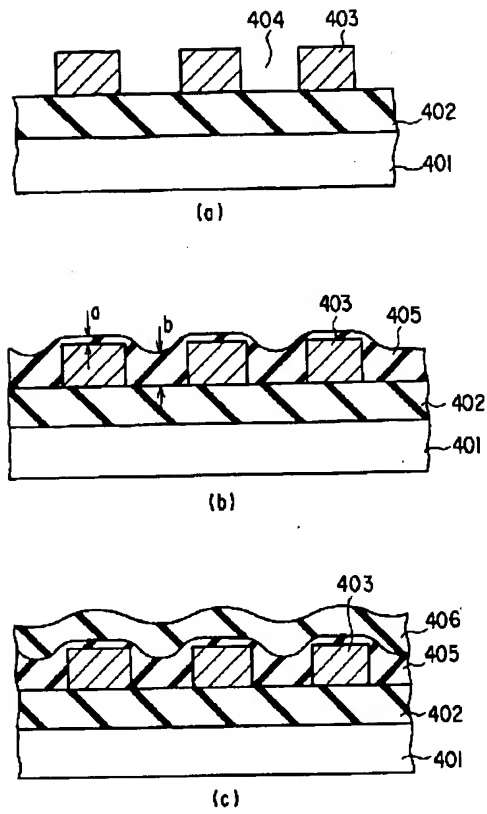
【図4】



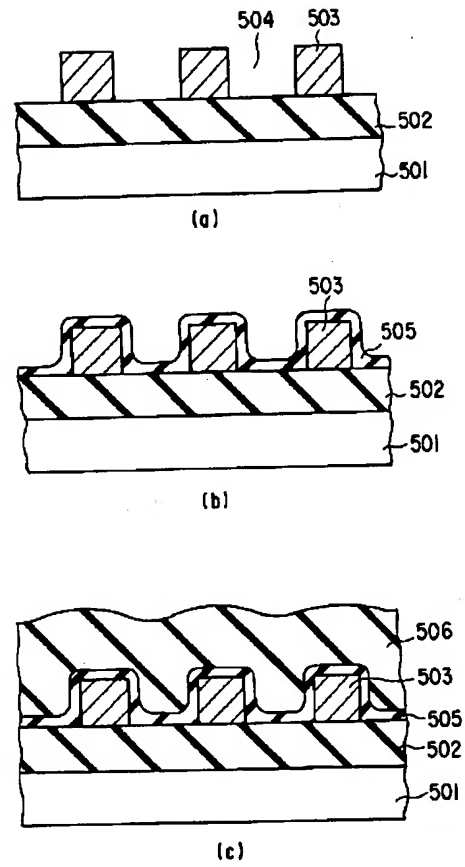
【図6】



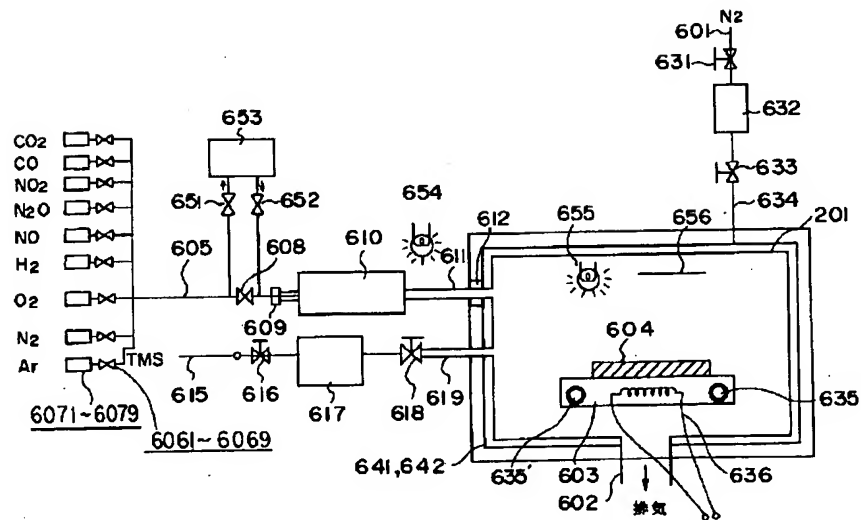
【図5】



【図7】

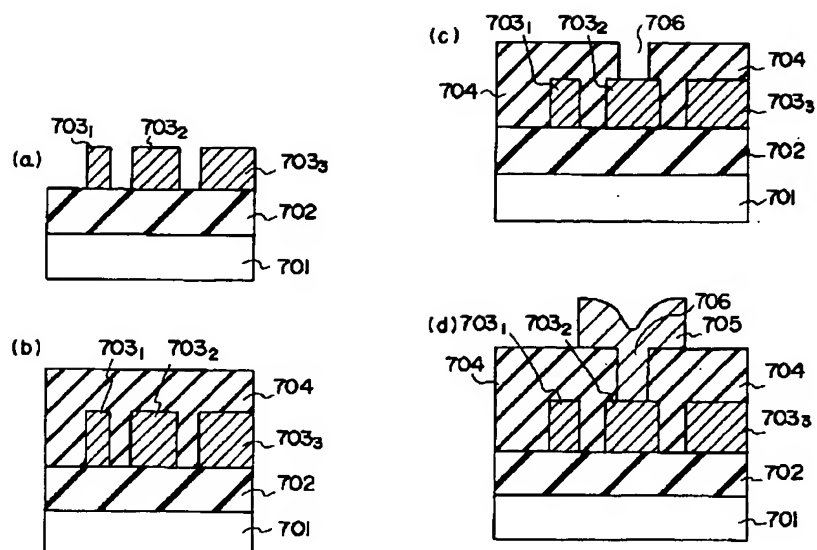


【図8】





【図9】



【図10】

